

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

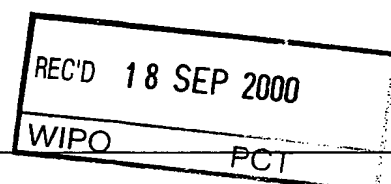
THIS PAGE BLANK (USPTO,



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

13 JUIL. 2000

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USP 104)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<p>Réserve à l'INPI - 4 AOUT 1999</p> <p>DATE DE REMISE DES PIÈCES</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 9910295</p> <p>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT</p> <p>DATE DE DÉPÔT - 4 AOUT 1999</p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p>PECHINEY Monsieur Daniel PIGASSE 217 Cours Lafayette 69451 LYON CEDEX 06</p>									
<p>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p style="text-align: center;">demande initiale</p> <p><input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°</p> <p>Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non</p> <p>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</p> <p>PROCEDE DE FABRICATION DE POUDRES OU BISCUITS D'HEXAFERRITES DE TYPE M</p>		<p>n° du pouvoir permanent 06296-LC004A</p> <p>références du correspondant BR 3318PI-DP/NC</p> <p>téléphone 0478629153</p>									
<p>3 DEMANDEUR (S) n° SIREN</p> <p>Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p>UGIMAG S.A.</p> <p>Nationalité (s) Française</p> <p>Adresse (s) complète (s)</p> <p>Avenue d'Uriage 28830 SAINT-PIERRE D'ALLEVARD</p>		<p>code APE-NAF</p> <p>Forme juridique</p> <p>SA</p> <p>Pays</p> <p>FRANCE</p>									
<p>4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> Si la réponse est non, fournir une désignation séparée</p>											
<p>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission</p>											
<p>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>FRANCE</td> <td>9908886</td> <td>5/07/1999</td> <td>Demande de brevet</td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande	FRANCE	9908886	5/07/1999	Demande de brevet
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
FRANCE	9908886	5/07/1999	Demande de brevet								
<p>7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date</p>											
<p>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)</p> <p>Daniel PIGASSE (422-5/PP 358)</p>		<p>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION</p> <p>M. PUEZ</p> <p>SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</p>									



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

BR 3318PI DP/NC

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9910295

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE FABRICATION DE POUDRES OU BISCUITS D'HEXAFERRITES DE TYPE M

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Monsieur Danile PIGASSE

PECHINEY

28 Rue de Bonnel

69433 LYON CEDEX 03

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

MOREL Antoine

32 bis rue d'Hardencourt

27000 EVREUX

BRANDO Eric

1 Rue Delhomme

27000 EVREUX

TENAUD Philippe

Rue H. Brion

Cidex 424

38920 CROLLES

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

4 Août 1999

Daniel PIGASSE (422-5/PP 358)

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
9,10,12,14 & 20	—	—	RM	23-3-2000	12 JUIL. 2000 J H
13	—	—	/	D34 & 23-3-2000	12 JUIL. 2000 J H

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

PROCEDE DE FABRICATION DE POUDRES OU BISCUITS D'HEXAFERRITES
DE TYPE M

5 DOMAINE DE L'INVENTION

10 L'invention concerne le domaine des poudres ou biscuits d'hexaferrites de type M, c'est-à-dire constitués de particules de magnétoplumbite de formule générale $AFe_{12}O_{19}$ où A désigne typiquement Ba, Sr, Ca, Pb, l'élément A et/ou Fe pouvant être partiellement substitués par d'autres éléments chimiques.

Ces poudres servent à fabriquer des aimants en céramique par compression avec orientation des particules sous champ magnétique, puis frittage de particules orientées et comprimées.

15 Ces poudres peuvent aussi servir à la fabrication de supports d'enregistrement magnétiques.

ETAT DE LA TECHNIQUE

20 Le procédé habituel de fabrication de poudres de particules de ferrite est le suivant :

- on approvisionne les matières premières sous forme de poudres, typiquement l'oxyde de fer Fe_2O_3 et le carbonate de strontium $SrCO_3$ dans le cas où A est égal à Sr,
- on mélange les poudres avec un excès de Sr par rapport à la formule du ferrite, avec typiquement un rapport molaire Fe_2O_3 / SrO voisin de 5,5 au lieu de 6, rapport qui
- 25 correspond à la formule de la phase M ($Sr Fe_{12} O_{19}$), et éventuellement après avoir incorporé des additifs,
- on met en forme le mélange de poudre typiquement par granulation, ou compression de poudre,
- on forme le ferrite type M par calcination des granulés de poudre dans un four vers
- 30 $1200^{\circ}C$, et après refroidissement, on obtient des granulés de ferrite ayant typiquement

une densité apparente d_a d'au moins 4, soit une porosité typiquement inférieure de 20% à celle d'un ferrite M de Sr de densité d_x égale à 5.11.

- on broie les granulés calcinés en plusieurs étapes, avec un premier broyage grossier suivi d'un ou plusieurs broyages fins, comprenant une classification par taille particulière, la poudre finale de ferrite obtenue devant être exempte d'agréats grossiers constitués de particules primaires (particules élémentaires) même fines.

A noter que dans ce procédé, on utilise un excès de Sr qui conduit à la formation d'une seconde phase liquide, ce qui facilite la réaction de calcination et rend le procédé moins difficile à mettre en œuvre. Mais dans ce cas, il faut aussi ajouter généralement de la silice pour limiter la croissance cristalline.

Ultérieurement, dans le cas de la fabrication d'aimants, la poudre fine obtenue est mise en forme, à la forme de l'aimant final, après mise en dispersion, avec orientation des particules primaires sous champ magnétique et compression.

Le produit comprimé est ensuite séché, fritté et éventuellement usiné aux dimensions.

PROBLEMES POSES

Les performances finales ou propriétés magnétiques finales obtenues, typiquement la rémanence B_r ou le champ coercitif H_{cJ} , dépendent notamment directement de la morphologie des particules de ferrite, la rémanence B_r dépendant notamment de la possibilité pour les particules primaires de s'orienter parallèlement, et le champ coercitif H_{cJ} dépendant notamment de la taille et de la forme des particules.

Ainsi, la présence d'agréats formés de particules primaires orientées aléatoirement est donc fortement néfaste à l'obtention de propriétés magnétiques élevées, les agrégats étant polycristallins et formés de particules orientées de façon incohérente.

La phase de broyage du procédé de l'état de la technique est donc une étape importante du procédé à la fois par sa durée, par son coût, y compris en investissements, et par ses conséquences sur les propriétés finales des aimants.

Les principaux problèmes associés à ce broyage sont les suivants :

- d'une part, comme les ferrites calcinés sont difficiles à broyer, on observe une usure importante du matériel de broyage et aussi une pollution du ferrite par des éléments étrangers issus des média de broyage, ce qui a des effets négatifs sur les propriétés magnétiques,
- 5 - d'autre part, comme les particules élémentaires sont très difficiles à séparer, l'étape de broyage final est très longue — ce qui a pour conséquence une proportion de fines élevées (particules de taille particulaire inférieure à $0,3\ \mu\text{m}$), aux effets négatifs, tant en ce qui concerne la mise en forme de la poudre de ferrite pour former des aimants, que la possibilité d'aligner sous champ magnétique ces particules de faibles dimensions, ou
- 10 encore la possibilité de réagglomération des fines, la plus grande sensibilité à la recristallisation lors du frittage, etc...

Les conséquences en sont une diminution des propriétés magnétiques finales, des valeurs de Br et HcJ et/ou de l'allure carrée de la courbe de démagnétisation.

En outre, compte tenu de la difficulté de broyage du ferrite, il n'est plus possible à ce

15 stade de modifier la taille et/ou la forme des particules élémentaires au cours de cette phase de broyage.

La demanderesse a donc recherché une voie pour rendre à la fois plus économique et plus performant le procédé de fabrication habituellement utilisé, tout en restant proche de la technologie actuelle.

20

DESCRIPTION DE L'INVENTION

25 Selon l'invention, le procédé de fabrication de poudres ou biscuits d'hexaferrites de type M, de formule $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, A et Fe pouvant être partiellement substitués, où A désigne un métal choisi parmi Ba, Sr, Ca, Pb, ou leur mélange dans lequel :

a) on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 et un composé de A, typiquement sous forme de poudres, et on fait un mélange dudit oxyde de fer et dudit composé de A, avec un rapport molaire $n = \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{AO}$,

- b) on met en forme ledit mélange sous forme d'agglomérats de forme et de taille adaptées à la phase de calcination, et on les calcine dans un four, typiquement entre 1100°C et 1300°C, de manière à former le ferrite de type M,
- c) on broie lesdits agglomérats calcinés pour obtenir une poudre fine de ferrite,
- 5 est caractérisé en ce que,
- à l'étape a) antérieure à ladite calcination :
-
- 1) on forme ledit mélange avec un rapport n compris entre 5,7 et 6,1,
- 2) simultanément à la formation dudit mélange ou postérieurement à celle-ci, on broie ledit mélange, de manière à avoir à la fois un mélange présentant un degré
- 10 d'homogénéité au moins égal à un seuil prédéterminé, et une taille particulière moyenne de valeur prédéterminée comprise entre 0,25 et 1 μm ,
-
- 3) on introduit dans ledit mélange, avant ou pendant ledit broyage un agent contrôleur de la microstructure ou ACM en abrégé,
- à l'étape b), les conditions de calcination ainsi que la nature et la teneur en ACM sont
- 15 choisies pour obtenir, à l'issue de la phase de calcination, un matériau ferrite sous forme d'un biscuit poreux présentant simultanément les propriétés suivantes :
- * un rendement de transformation en ferrite M cristallisé supérieur à 95%,
 - * une densité apparente d_a inférieure à 3,5 , et, de préférence inférieure à 3, ou une porosité supérieure à 30% et de préférence supérieure à 40%,
 - * une faible énergie de cohésion aux joints de grains entre particules primaires conduisant
- 20 à une friabilité élevée, de manière à pouvoir remplacer, le broyage de l'étape c) par une simple désagglomération dudit biscuit.
- L'invention se définit donc comme une combinaison de moyens essentiels.
- 25 Un premier moyen essentiel est un choix du rapport n très supérieur à la valeur (5,5) utilisée habituellement. Une valeur de n aussi basse est utilisée pour que se forme une 2^{ème} phase liquide avec le Sr en excès (dans le cas d'un ferrite Sr), cette formation de 2^{ème} phase liquide facilitant la réaction totale de formation du ferrite et sa cristallisation favorable à une bonne anisotropie, ce qui rend le procédé relativement facile à mettre en
- 30 œuvre à l'échelle industrielle. Mais, en contrepartie, cette 2^{ème} phase liquide a tendance à

souder les particules primaires entre elles et à rendre difficile et long leur broyage ultérieur.

Le risque associé à une valeur de n supérieure à la valeur habituelle étant une réaction incomplète et une mauvaise cristallisation du ferrite.

5 Les moyens de l'invention permettent justement d'obtenir à la fois un rapport n proche de la stoechiométrie ($n=6$), c'est-à-dire de réduire au minimum la présence d'une 2^{ème}

phase liquide, tout en obtenant à la fois un rendement de la transformation en ferrite élevé et une cristallisation suffisante pour avoir une anisotropie élevée pour les particules de ferrite obtenues.

10 Un second moyen est constitué par la formation d'un mélange de Fe_2O_3 et du composé de A avec un degré d'homogénéité prédéterminé et élevé, mélange le plus souvent

associé au troisième moyen de broyage. En pratique, on effectue plusieurs prélèvements, typiquement 3, du mélange, généralement en cours de broyage, et l'on calcine ces prélèvements dans des conditions de laboratoire standard.

15 Un mélange est considéré comme satisfaisant quand on obtient un rendement en ferrite cristallisé déterminé dans ces conditions standards. Par exemple, il peut être établi par des essais qu'un échantillon conduisant à un rendement d'au moins 80% en ferrite cristallisé avec une calcination à 1125°C pendant 30 min, conduira à un rendement d'au moins 95% dans les conditions industrielles de calcination.

20 Le plus souvent, et surtout lorsque l'on souhaite obtenir un oxyde ferrique de faible taille particulaire (à $0,6\ \mu\text{m}$ ou moins), le critère d'homogénéité selon l'invention est satisfait, durant le broyage, plus rapidement que celui relatif à la taille particulaire.

25 Un troisième moyen est constitué par le broyage dudit mélange pour que la taille particulaire moyenne des particules primaires aient une valeur prédéterminée, comprise entre $0,25\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$.

Il va de soi que, selon les grades, plus ou moins fins, des matières premières de départ, le travail de broyage sera plus ou moins long. Il peut être avantageux d'approvisionner un oxyde ferrique submicronique et de le broyer selon l'invention pour diminuer sa taille particulaire moyenne de quelques dixièmes de μm et atteindre ainsi la taille particulaire

30 moyenne souhaitée.

5 Il importe en particulier que l'on obtienne en fin de broyage une distribution de taille particulière qui soit unimodale et centrée sur la taille moyenne des particules primaires, et non bi-modale avec une population de particules primaires, et une autre population d'agrégats de particules primaires d'une taille typiquement de 5 à 10 fois supérieure à celle des particules primaires.

Ainsi le broyage tend à la fois à diminuer la taille des particules primaires jusqu'au niveau souhaité, et aussi à supprimer les agrégats de particules primaires.

10 Il importe qu'en fin de broyage, les deux critères, celui relatif au degré d'homogénéité de Fe_2O_3 et du composé de A, et celui relatif à la taille des particules de Fe_2O_3 et de composé de A, soient satisfaits.

Un quatrième moyen est constitué par l'introduction dans ledit mélange, avant ou pendant ledit broyage, d'un agent contrôleur de la microstructure ou ACM en abrégé.

15 Cet agent peut s'incorporer au réseau cristallin de ferrite durant la calcination, puis précipiter aux joints de grains, ce qui favorise la friabilité selon les observations de la demanderesse. Il peut se présenter aussi sous forme dispersée à la surface des particules ou cristaux de ferrite et ainsi s'opposer à la densification des particules de ferrite durant la calcination.

20 Ceci est donc aussi un moyen important pour obtenir un produit calciné sous forme de biscuit friable, puisqu'il peut diminuer la cohésion des particules aux joints de grains et/ou s'opposer à la densification durant la calcination. Les essais ont montré qu'effectivement, il était possible d'agir pour limiter le frittage des particules primaires de ferrite entre elles lors de la calcination, et ainsi pour diminuer les forces de cohésion des agglomérats de particules primaires.

25 Comme cela sera précisé ensuite, les conditions de calcination du mélange broyé ne sont pas quelconques et elles peuvent aussi être choisies avantageusement pour permettre la réalisation des buts de l'invention.

30 Seule la combinaison de tous ces moyens permet de résoudre le problème posé et d'atteindre les objectifs de l'invention, à savoir essentiellement d'une part une diminution des coûts de production et d'investissement, notamment par la diminution des moyens et temps de broyage, d'autre part une amélioration des propriétés magnétiques par la possibilité nouvelle d'obtenir une poudre de ferrite plus homogène avec moins d'agrégats

de particules primaires, et enfin la possibilité de piloter plus finement le procédé de fabrication en intervenant sur la granulométrie des matières premières directement en amont de l'étape de calcination, et non en aval comme dans la méthode classique.

En outre, il est à noter que la forte diminution des temps et moyens de broyage ou désagglomération après calcination permet de diminuer fortement, dans les poudres de ferrite, la teneur en Fe^{2+} résultant du broyage avec des billes de fer ou d'acier selon le procédé traditionnel.

10 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Selon l'invention, on peut incorporer comme ACM audit mélange un additif permettant le transport de Fe^{3+} en phase gazeuse, durant la phase de calcination, typiquement FeCl_3 , typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids du mélange. Cet additif est un ACM qui agit sur la densification. Selon une hypothèse de la demanderesse, cet additif tendrait à rendre inactifs les sites les plus actifs (bords aigus) et ainsi à s'opposer à la densification du matériau ferrite obtenu lors de la calcination.

La demanderesse a également trouvé avantageux, pour obtenir après calcination un biscuit friable, d'incorporer comme ACM audit mélange, typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5% en poids du mélange, un oxyde volatil susceptible de se substituer à Fe_2O_3 ou à A, durant ladite calcination, typiquement Bi_2O_3 ou V_2O_5 , ou tout autre oxyde volatil, l'incorporation dudit oxyde volatil étant compensée, en cas d'excès de charge, par une autre addition d'un métal bivalent se substituant au Fe^{3+} pour assurer l'équilibre des valences.

Selon l'invention, on peut calciner ledit mélange en deux étapes :

- à une température T_1 supérieure à 1225°C pendant moins de 5 min,
- puis à une température T_2 inférieure à 1150°C pendant au moins 30 min.

Comme observé par la demanderesse, une calcination pendant une durée courte est favorable pour avoir un biscuit friable mais cela exige un mélange " parfait " à l'échelle

de chaque granulé afin de limiter le risque d'avoir une réaction incomplète ou des particules d'hexaferrite insuffisamment cristallisées, de sorte que l'anisotropie du cristal ne serait pas suffisamment développée.

5 Selon une hypothèse émise par la demanderesse, avec un étape de calcination en deux temps selon l'invention, le 2^{ème} phase liquide éventuellement présente en faible quantité, se formerait au-dessus de la température T_1 et se répandrait sur les particules de Fe_2O_3 .

en un temps très court, puis, à plus basse T_2 , la 2^{ème} phase liquide s'étant solidifiée, la réaction ainsi que la cristallisation pourrait se poursuivre sans modification de la taille particulaire, ni renforcement des joints de grains.

10 Mais on peut aussi opérer en une seule étape, à une température allant de 1200° C à 1300°, et de préférence à une température allant de 1220 à 1250°C, pendant un temps pouvant aller de 30 à 90 min.

15 Selon l'invention, ledit broyage peut être constitué d'un broyage à sec ou comprendre un broyage en phase humide, le broyage à sec ou humide étant réalisé en présence d'éléments de broyage métallique ou céramique, typiquement des barres ou des billes chargées ou constituées de ZrO_2 ou carbure de tungstène WC, les faibles teneurs de Zr ou W, typiquement de 0,05 à 0,5% en poids dudit mélange, transférées par usure et frottement desdites barres ou billes audit mélange, ou ajoutées audit mélange, agissant, 20 sous forme finement dispersée, comme agent de ACM.

C'est là un effet surprenant observé par la demanderesse : il semblerait que le Zr ou le tungstène W contrecarre le transport de matière d'un grain à un autre, et diminue donc les risques de frittage. La présence d'un ACM permet aussi de s'affranchir d'un écart de 25 composition par rapport à la stoechiométrie, et rend le procédé plus robuste en tolérant un peu de 2^{ème} phase liquide lorsque le rapport n est compris par exemple entre 5,8 et 6.

Typiquement, un premier broyage à sec est suivi d'un broyage dans un broyeur à billes, puis, après élimination partielle de l'eau, typiquement par filtration, on met en forme les de gâteaux de filtration pour passage au four de calcination.

Selon une autre modalité de l'invention, on peut approvisionner un oxyde de fer Fe_2O_3 ayant une taille particulaire moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm et dans ce cas, ledit broyage de l'étape 2) est supprimé ou remplacé par un mélange à sec ou une dispersion en phase humide.

5 En effet, en ce qui concerne la question de la taille particulaire, l'important est la ~~distribution finale du mélange avant calcination et la disparition des agrégats de~~ particules, quel que soit le moyen utilisé pour l'obtenir, que la comminution des particules d'oxyde ferrique soit réalisée dans le cadre du procédé selon l'invention ou en amont de l'approvisionnement en oxyde ferrique.

10

Le rapport n peut être pris égal à $6 \pm 0,1$. Dans ce cas, très peu de 2^{ème} phase liquide se forme, l'excès en composé A étant minime, ce qui est favorable à la formation d'un biscuit poreux et friable. Cependant, plus n est proche de la valeur théorique de 6, et plus le mélange doit être homogène à un niveau de volume très petit, puisque les constituants de la réaction de formation du ferrite doivent être présents localement. Les essais de la

15 demanderesse ont justement montré que l'incorporation d'une étape de broyage préalablement à celle de calcination constituait un des moyens permettant justement d'atteindre ce résultat, résultat qui semblait par ailleurs inaccessible à l'homme du métier.

20 Le rapport n peut aussi être pris égal à $5,9 \pm 0,1$ et dans ce cas, on peut incorporer en outre audit mélange un agent de contrôle de la taille particulaire (ACTP en abrégé), typiquement de la silice, un dérivé de la silice, ou une combinaison de silice et de chaux, typiquement CaSiO_3 , avec une teneur en équivalent silice comprise entre 0,1 et 1% en poids dudit mélange.

25 En effet, la demanderesse a observé que plus la composition dudit mélange s'écarte de la valeur de $n = 6$, plus il est avantageux d'introduire un ACTP, de manière à ce que la phase de calcination n'altère pas de manière significative la distribution de taille particulaire des particules primaires obtenue à l'issue du broyage.

Selon une autre modalité de procédé de l'invention, on peut choisir le rapport $n = 5,85 \pm 0,15$ et comme indiqué précédemment, il est également avantageux dans ce cas d'incorporer un ACTP, en quantité plus grande que dans le cas précédent.

5 Selon la valeur du rapport n , il se formera plus ou moins de 2^{ème} phase liquide, et il conviendra donc d'en contrecarrer la présence, que ce soit par la nature ou la teneur de l'ASIG ou les conditions de calcination proprement dites.

10 Toutefois, il importe que les quantités d'ACM et d'ACTP soient limitées, les quantités d'ACM (ou l'élément métal ou métalloïde correspondant restant après calcination) étant de préférence inférieures à 1 % en poids dans le biscuit calciné, et celles d'ACTP (ou l'élément métal ou métalloïde correspondant restant après calcination) étant de préférence inférieures à 2 % en poids dans le biscuit calciné.

15 Selon l'invention, on peut incorporer audit mélange des produits trivalents B de substitution de A choisis parmi Bi, La et terres rares, typiquement sous forme d'oxydes, et des produits bivalents C de substitution de Fe^{3+} choisis parmi Ni, Co, Mg, Cd, Cu, Zn, de manière à équilibrer les valences, à une teneur choisie pour former des ferrites de formule $A_{1-x} B_x C_x Fe_{12-x} O_{19}$, avec x allant typiquement de 0,05 à 0,45.

20 Comme cela est connu en soi, pour que l'incorporation d'un produit B^{3+} se substituant à un produit A^{2+} dans le réseau cristallin soit possible, il faut notamment que la charge en excès soit compensée par incorporation au réseau cristallin d'ions²⁺ du type Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , etc... qui se substituent aux ions Fe^{3+} .

25 Par ailleurs, la demanderesse a observé l'action positive qu'à faible teneur, les produits B de substitution de A, particulièrement La, présentaient un effet d'ACM. Par faible teneur, on entend un pourcentage pondéral inférieur à 1%, ou une teneur qui correspondrait à x inférieur à 0,01 dans la formule $A_{1-x} B_x C_x Fe_{12-x} O_{19}$. Mais, dans ce cas, selon la demanderesse, du moins après refroidissement, le produit B ne serait pas intégré au réseau cristallin mais se concentrerait aux joints de grains, d'où une action possible comme ACM.

5 Un autre objet de l'invention est constitué par le biscuit d'hexaferrite obtenu par le procédé selon l'invention, qui présente une densité apparente inférieure à 3 et dont les particules primaires ont une taille particulière moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm . La densité apparente est celle obtenue à partir de la masse correspondant à un volume macroscopique donné.

Un autre objet de l'invention est la poudre fine d'hexaferrite obtenue par désagglomération du biscuit d'hexaferrite obtenu selon l'invention.

10 Un autre objet de l'invention est constitué par les aimants obtenus à partir la poudre fine d'hexaferrite obtenue selon l'invention.

15 Un autre objet est constitué par les supports d'enregistrement magnétiques obtenus à partir de poudre obtenue selon l'invention.

EXEMPLES DE REALISATION

20 Dans tous les essais, essais selon l'invention ou essais comparatifs hors invention, on a fabriqué des biscuits et poudres fines de ferrite et effectué des mesures selon les conditions suivantes communes à tous les essais :

A) Les matières premières :

- la poudre de Fe_2O_3 est une poudre obtenue par le procédé Ruthner et de taille particulière moyenne de 0,8 μm (test Fisher)
- 25 - la poudre de SrCO_3 (composé de A de l'invention) est une poudre de taille particulière moyenne de 1,5 μm (fournisseur : Solvay, grade A).
- lorsqu'un ACTP a été utilisé, on a utilisé CaSiO_3 .

B) Le broyage effectué avant la calcination selon l'invention a été conduit durant le temps nécessaire pour avoir une taille particulière moyenne de 0,6 μm (test Fisher).

30 Le broyage a été effectué en phase humide (sauf à l'essai 10 effectué à sec) avec des billes de broyage. Le tableau des essais indique le diamètre et la nature des billes.

Pour l'ensemble des essais 1 à 15, la durée du broyage permettant d'atteindre la taille particulière de $0,6 \mu\text{m}$ et le niveau d'homogénéité souhaité était typiquement comprise entre 1 et 2 heures.

Dans les conditions de broyage des essais (essais 1 à 15), on a constaté que le test selon l'invention relatif au degré d'homogénéité du mélange était satisfait avant que la taille particulière de $0,6 \mu\text{m}$ soit atteinte.

C) L'agent contrôleur de microstructure ACM a été indiqué, en nature et teneur, sur le tableau des essais. Dans de nombreux cas, on a utilisé des média ou éléments de broyage constitués ou comprenant ledit ACM, de sorte que, par abrasion normale, une faible quantité d'ACM a été déposée à la surface des cristaux de ferrite.

D) La calcination : elle a été réalisée sous air dans un four à gaz (teneur en O_2 de 9%) à une température T_c spécifiée dans le tableau des essais, et pendant 1 heure sauf indication contraire.

E) La transformation d'un ferrite calciné en poudre fine de ferrite utilisable pour former des aimants : on a broyé le ferrite calciné dans un broyeur de laboratoire de type attritor continu pendant le temps nécessaire pour obtenir une surface spécifique BET de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce temps figure comme une mesure de la friabilité dans le tableau des résultats.

En fait, dans le procédé selon l'état de la technique, cette transformation est un broyage avec comminution des particules de ferrite, effectué avec des billes de fer pendant un temps spécifié, alors que selon le procédé de l'invention, cette transformation est d'abord une désagglomération du biscuit friable obtenu, qui conduit donc à une teneur en fines relativement faible.

F) Les mesures effectuées :

- la densité apparente d_a a été mesurée au porosimètre à billes de silice : les billes de silice ne rentrant pas dans les pores du biscuit, on mesure une densité enveloppe.

- comme indiqué ci-dessus, la friabilité F du biscuit a été évaluée par un test de broyage : on a mesuré le temps (h) nécessaire pour obtenir une granulométrie BET de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ en broyant le ferrite calciné dans un broyeur de laboratoire de type attritor continu.

- la densité d'aimantation par unité de masse M_s a été mesurée sous un champ de 2 Tesla, par la méthode d'extraction en champ nul. Elle permet d'évaluer la quantité de phase M , c'est-à-dire le rendement de la transformation des matières premières en M .

- 5 - la valeur du champ coercitif H_cJ des ferrites sous forme de biscuits obtenus après calcination a été mesurée au coercimètre ; elle permet de se faire une idée de la finesse des grains dans le biscuit : plus H_cJ est élevé et plus les grains sont fins.
- la teneur en Fe^{2+} , Cl et Zr, W ont été obtenues par les méthodes de mesure de chimie humide, et celle en Bi, La, Co, Zn par fluorescence X.

- 10 - les valeurs de la rémanence Br et du champ coercitif H_cJ d'aimants fabriqués à partir de poudre fine de ferrite ont été mesurées selon la norme IEC 404-5, les aimants ayant la forme d'un cylindre ($\phi = 30$ mm et $e = 8$ mm), obtenu par compression de la pâte à $BET = 10$ m²/g, sous une pression $P = 300$ kg/cm² et sous un champ axial de 1 Tesla, suivi d'un frittage électrique sous air à 1235°C pendant un temps de palier de 1 heure à cette température.

- 15 - l'indice IP est un indice de performance calculé par la formule " $IP = Br + 0,5.H_cJ$ en unités SI", qui permet de comparer les résultats entre eux, indépendamment de la balance entre Br et H_cJ , qui est gouvernée tant par les additifs que par les conditions de calcination.

TABLEAU DES ESSAIS :

N°	n	autres	ACTP	Broyage (Inv.)	T_c	Broyage (EdT)	ACM
essai		composants	(% p.)	média / taille	°C	média / taille	(%p.)
		% en poids					
A	5,55		1	-	1290	billes fer / 4 mm	-
B	6,0	$La_2O_3=5,2\%$ $Co_3O_4=2,3\%$	-	-	1230	billes fer / 4 mm	-
25 C	6,0	$La_2O_3=5,2\%$ $ZnO=2,3\%$	-	-	1230	billes fer / 4 mm	-
1	5,85	-	1	billes WC/4mm	1230	-	W 0,1
2	5,85	-	-	billes ZrO_2 /4mm	1250-3min 1140-60min	-	Zr 0,4
30 3	5,85	-	1	billes Fer / 4mm	1240	-	-

5	4	6,0	-	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,4
	5	5,85	-	-	billes Fer /4mm	1250-3min 1140-60min	-	-
	6	5,90	-	1	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,4
10	7	5,55	-	2	billes Fer /4mm	1230	-	-
	8	5,85	-	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	FeCl ₃ / ZrO ₂ 0,4 / 0,4
15	9	6,0	-	-	billes Fer /4mm	1250	-	-
	10	5,85	-	1	billes ZrO ₂ /20mm	1230	-	Zr 0,4
	11	6,10	-	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Bi ₂ O ₃ /Zr 0,4 / 0,4
	12	5,95	-	-	billes Fe /4mm	1290	-	-
20	13	5,85	-	1	billes Fe /20mm	1130	-	-
	14	6,0	La ₂ O ₃ =5,2% Co ₃ O ₄ =2,3%	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,2
	15	6,0	La ₂ O ₃ =5,2% ZnO=2,3%	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,2
25	Remarques :							
	- ACM et ACTP sont exprimés en.% pondéral du mélange (non calciné).							
30	- aux essais B et 14, la teneur pondérale en La et Co dans le biscuit calciné sont respectivement de 3,9 % et 1,6%							
	- aux essais C et 15, la teneur pondérale en La et Zn dans le biscuit calciné sont respectivement de 3,9 % et 1,7%							

RESULTATS OBTENUS :

N° essai	d _a	Friabilité F (h)	Ms uem/g	HcJ kA/m	Porosité %	Fe ²⁺ %	Propriétés des aimants		
							Br (mT)	HcJ(kA/m)	IP (mT)

5

A	4,32	20	68,1	272	16	2,7	410	270	545
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

B	4,14	22	68,4	375	22	2,6	412	346	585
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

C	4,12	21	69,5	252	21	2,3	421	192	517
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

1	2,72	14	68,1	332	43	0,3	418	293	564
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

10

2	2,72	14	68,1	332	44	0,1	420	292	566
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

3	2,72	32	68,1	332	44	0,1	401	188	495
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

4	2,65	13	68,4	330	48	0,3	420	296	568
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

5	2,20	6	59,1	253	55	0,1	382	193	479
---	------	---	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

6	2,80	14	68,3	331	45	0,3	418	293	564
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

15

7	2,30	8	64,1	350	55	0,2	385	210	490
---	------	---	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

8	2,68	14	68,4	342	47	0,3	419	290	564
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

9	3,48	18	66,9	285	32	1,3	420	210	525
---	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

10	2,72	15	68,1	332	43	0,3	419	294	566
----	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

11	2,70	13	68,2	325	47	0,3	420	298	569
----	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

20

12	4,10	21	68,1	265	19	0,3	405	268	539
----	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

13	2,3	6	57,6	355	55	0,1	378	200	478
----	-----	---	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

14	2,73	12	68,5	395	48	0,3	421	362	602
----	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

15	2,84	12	69,2	231	46	0,3	432	182	523
----	------	----	------	-----	----	-----	-----	-----	-----

25

Les essais 3, 5, 7, 9, 12 et 13 sont des essais comparatifs réalisés dans le cadre de l'invention, mais ils n'appartiennent pas à l'invention car il leur manque au moins un des moyens essentiels de l'invention.

Conclusions de ces essais :

30

D'une part, on constate un gain important du temps global de broyage ou déasglomération entre l'invention et l'état de la technique. En effet, dans le cadre des

essais réalisés, à un temps moyen de broyage de l'ordre de 22 h selon l'état de la technique correspond un temps moyen de 2 h de broyage plus 14 h de désagglomération du biscuit, soit environ un total de 16 h, ce qui, même en tenant compte des transferts de produit, assure un gain de productivité d'au moins 10%, gain très important pour un processus industriel.

~~D'autre part, ces essais montrent une amélioration des performances, des propriétés~~
magnétiques des aimants obtenus avec les poudres fines de ferrite selon l'invention.

AVANTAGES DE L'INVENTION

Parmi les avantages de l'invention autres que ceux qui correspondent à la résolution du problème posé, il convient de souligner en particulier deux points importants :

- d'une part, le procédé selon l'invention permet d'éliminer la présence de fines dans la poudre de ferrite, les fines étant toutes les particules de taille inférieure à la taille minimum requise de 0,3 μm .

En effet, les fines obtenues dans les poudres de l'état de la technique résultent du broyage postérieur à la calcination, et de la difficulté, sinon l'impossibilité de séparer les fines des particules de ferrite.

Au contraire, avec le procédé de l'invention, les fines particules de Fe_2O_3 , qui ont pu se former durant le broyage antérieur à la calcination, ont nécessairement disparu durant la calcination compte tenu de leur plus grande réactivité.

- d'autre part, le procédé selon l'invention permet de limiter la teneur en ion Fe^{2+} à une valeur basse, cet ion ayant une incidence négative sur les propriétés magnétiques finales.

Par contre, avec le broyage selon l'état de la technique, typiquement un broyage avec des billes de fer ou d'acier, la teneur en ion Fe^{2+} de la poudre de ferrite est beaucoup plus élevée, et typiquement deux fois plus élevée, ce qui améliore notablement les propriétés magnétiques finales, notamment IP. L'amélioration sur IP est évaluée à + 20 mT sur les ferrites de Sr non substitués, à également + 20 mT sur les ferrites substitués au La et Co, et à + 6 mT sur les ferrites substitués au La et Zn.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de poudres ou biscuits d'hexaferrites de type M, de formule $AFe_{12}O_{19}$ où A désigne un métal choisi parmi Ba, Sr, Ca, Pb, ou leur mélange dans lequel :
- 5 a) on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 et un composé de A, typiquement sous forme de poudres, et on fait un mélange dudit oxyde de fer et dudit composé de A, avec un rapport molaire $n = Fe_2O_3 / AO$,
- b) on met en forme ledit mélange sous forme d'agglomérats de forme et de taille adaptées à la phase de calcination, et on les calcine dans un four, typiquement entre
- 10 1100°C et 1300°C, de manière à former le ferrite de type M,
- c) on broie lesdits agglomérats calcinés pour obtenir une poudre fine de ferrite,
- caractérisé en ce que,
- à l'étape a) antérieure à ladite calcination :
- 1) on forme ledit mélange avec un rapport n compris entre 5,7 et 6,1,
- 15 2) simultanément à la formation dudit mélange ou postérieurement à celle-ci, on broie ledit mélange, de manière à avoir à la fois un mélange présentant un degré d'homogénéité au moins égal à un seuil prédéterminé, et une taille particulaire moyenne de valeur prédéterminée comprise entre 0,25 et 1 μm ,
- 3) on introduit dans ledit mélange, avant ou pendant ledit broyage un agent contrôleur de
- 20 la microstructure ou ACM en abrégé,
- à l'étape b), les conditions de calcination ainsi que la nature et la teneur en ACM sont choisies pour obtenir, à l'issue de la phase de calcination, un matériau ferrite sous forme d'un biscuit poreux présentant simultanément les propriétés suivantes :
- * un rendement de transformation en ferrite M cristallisé supérieur à 95%,
- 25 * une densité apparente d_a inférieure à 3,5 , et, de préférence inférieure à 3, ou une porosité supérieure à 30% et de préférence supérieure à 40%,
- * une faible énergie de cohésion aux joints de grains entre particules primaires conduisant à une friabilité élevée, de manière à pouvoir remplacer, le broyage de l'étape c) par une simple désagglomération dudit biscuit.

- | | |
|----|--|
| 5 | 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on incorpore comme ACM audit mélange un additif permettant le transport de Fe^{3+} en phase gazeuse, durant la phase de calcination, typiquement FeCl_3 , typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids du mélange. |
| 10 | 3. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel on incorpore comme ASJG audit mélange, typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5% en poids du mélange, un oxyde volatil susceptible de se substituer à Fe_2O_3 ou à A, durant ladite calcination, typiquement Bi_2O_3 ou V_2O_5 , l'incorporation dudit oxyde volatil étant compensée, en cas d'excès de charge, par une autre addition d'un métal bivalent se substituant au Fe^{3+} pour assurer l'équilibre des valences. |
| 15 | 4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel on calcine ledit mélange : |
| 20 | <ul style="list-style-type: none"> - soit en deux étapes : à une température comprise entre 1225°C et 1275°C pendant moins de 5 min, puis à une température comprise entre 1100 et 1150°C pendant au moins 30 min, - soit en une étape à une température comprise entre 1200°C et 1300°C, pendant un temps compris entre 30 et 90 min. |
| 25 | 5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ledit broyage est constitué d'un broyage à sec ou comprend un broyage en phase humide, le broyage à sec ou humide étant réalisé en présence d'éléments de broyage métallique ou céramique, typiquement des barres ou des billes chargées ou constituées de ZrO_2 ou carbure de tungstène WC, les faibles teneurs de Zr ou W, typiquement de 0,05 à 0,5% en poids dudit mélange, transférées par usure et frottement desdites barres ou billes audit mélange, ou ajoutées audit mélange, agissant, sous forme finement dispersée, comme agent de ACM. |
| 30 | 6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 ayant une taille particulière moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm |

et dans lequel ledit broyage de l'étape 2) est supprimé ou remplacé par un mélange à sec ou une dispersion en phase humide.

5 7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel on incorpore en outre audit mélange un agent de contrôle de la taille particulaire ou ACTP en abrégé, ~~typiquement de la silice, de la chaux, un dérivé de la silice, ou une combinaison de silice~~ et de chaux, typiquement CaSiO_3 , avec une teneur en équivalent silice comprise entre 0,1 et 1% en poids dudit mélange.

10 8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport n est égal à $6 \pm 0,1$.

15 9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport n est choisi égal à $5,9 \pm 0,1$.

10. Procédé selon une quelconque des revendication 1 à 7 dans lequel le rapport n est choisi égal à $5,85 \pm 0,15$.

20 11. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel on incorpore audit mélange des produits trivalents B de substitution de A choisis parmi Bi, La et terres rares, typiquement sous forme d'oxydes, et des produits bivalents C de substitution de Fe^{3+} choisis parmi Ni, Co, Mg, Cd, Cu, Zn, de manière à équilibrer les valences, à une teneur choisie pour former des ferrites de formule $\text{A}_{1-x} \text{B}_x \text{C}_x \text{Fe}_{12-x} \text{O}_{19}$, avec x allant de 0,05 à 0,45.

25 12. Biscuit d'hexaferrite ayant une densité apparente inférieure à 3 et une taille particulaire moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm , obtenu par le procédé selon une quelconque des revendications 1 à 11.

30 13. Poudre fine d'hexaferrite obtenue par désagglomération du biscuit de la revendication 12.

14. Aimants obtenus à partir de poudre selon la revendication 13.

5 15. Supports magnétiques d'enregistrement obtenus à partir de poudre selon la revendication 13.

Selon une autre modalité de l'invention, on peut approvisionner un oxyde de fer Fe_2O_3 ayant une taille particulière moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm et dans ce cas, ledit broyage de l'étape 2) est supprimé ou remplacé par un mélange à sec ou une dispersion
5 en phase humide.

En effet, en ce qui concerne la question de la taille particulière, l'important est la distribution finale du mélange avant calcination et la disparition des agrégats de particules, quel que soit le moyen utilisé pour l'obtenir, que la réduction de taille particulière des particules d'oxyde ferrique soit réalisée dans le cadre du procédé selon
10 l'invention ou en amont de l'approvisionnement en oxyde ferrique.

Le rapport n peut être pris égal à $6 \pm 0,1$. Dans ce cas, très peu de 2^{ème} phase liquide se forme, l'excès en composé A étant minime, ce qui est favorable à la formation d'un biscuit poreux et friable. Cependant, plus n est proche de la valeur théorique de 6, et
15 plus le mélange doit être homogène à un niveau de volume très petit, puisque les constituants de la réaction de formation du ferrite doivent être présents localement. Les essais de la demanderesse ont justement montré que l'incorporation d'une étape de broyage préalablement à celle de calcination constituait un des moyens permettant justement d'atteindre ce résultat, résultat qui semblait par ailleurs inaccessible à
20 l'homme du métier.

Le rapport n peut aussi être pris égal à $5,9 \pm 0,1$ et dans ce cas, on peut incorporer en outre audit mélange un agent de contrôle de la taille particulière (ACTP en abrégé), typiquement de la silice, un dérivé de la silice, ou une combinaison de silice et de chaux,
25 typiquement CaSiO_3 , avec une teneur en équivalent silice comprise entre 0,1 et 1% en poids dudit mélange.

En effet, la demanderesse a observé que plus la composition dudit mélange s'écarte de la valeur de $n = 6$, plus il est avantageux d'introduire un ACTP, de manière à ce que la phase de calcination n'altère pas de manière significative la distribution de taille
30 particulière des particules primaires obtenue à l'issue du broyage.

Selon une autre modalité de procédé de l'invention, on peut choisir le rapport $n = 5,85 \pm 0,15$ et comme indiqué précédemment, il est également avantageux dans ce cas d'incorporer un ACTP, en quantité plus grande que dans le cas précédent.

Selon la valeur du rapport n , il se formera plus ou moins de 2^{ème} phase liquide, et il
5 conviendra donc d'en contrecarrer la présence, que ce soit par la nature ou la teneur de l'ACTP ou les conditions de calcination proprement dites.

Toutefois, il importe que les quantités d'ACM et d'ACTP soient limitées, les quantités d'ACM (ou l'élément métal ou métalloïde correspondant restant après calcination) étant
10 de préférence inférieures à 1 % en poids dans le biscuit calciné, et celles d'ACTP (ou l'élément métal ou métalloïde correspondant restant après calcination) étant de préférence inférieures à 2 % en poids dans le biscuit calciné.

Selon l'invention, on peut incorporer audit mélange des produits trivalents B de
15 substitution de A choisis parmi Bi, La et terres rares, typiquement sous forme d'oxydes, et des produits bivalents C de substitution de Fe^{3+} choisis parmi Ni, Co, Mg, Cd, Cu, Zn, de manière à équilibrer les valences, à une teneur choisie pour former des ferrites de formule $A_{1-x} B_x C_x Fe_{12-x} O_{19}$, avec x allant typiquement de 0,05 à 0,45.

Comme cela est connu en soi, pour que l'incorporation d'un produit B^{3+} se substituant à
20 un produit A^{2+} dans le réseau cristallin soit possible, il faut notamment que la charge en excès soit compensée par incorporation au réseau cristallin d'ions²⁺ du type Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , etc... qui se substituent aux ions Fe^{3+} .

Par ailleurs, la demanderesse a observé l'action positive qu'à faible teneur, les produits B de substitution de A, particulièrement La, présentaient un effet d'ACM. Par faible
25 teneur, on entend un pourcentage pondéral inférieur à 1%, ou une teneur qui correspondrait à x inférieur à 0,01 dans la formule $A_{1-x} B_x C_x Fe_{12-x} O_{19}$. Mais, dans ce cas, selon la demanderesse, du moins après refroidissement, le produit B ne serait pas intégré au réseau cristallin mais se concentrerait aux joints de grains, d'où une action possible comme ACM.

Pour l'ensemble des essais 1 à 15, la durée du broyage permettant d'atteindre la taille particulaire de $0,6\text{ }\mu\text{m}$ et le niveau d'homogénéité souhaité était typiquement comprise entre 1 et 2 heures.

Dans les conditions de broyage des essais (essais 1 à 15), on a constaté que le test selon
5 l'invention relatif au degré d'homogénéité du mélange était satisfait avant que la taille particulaire de $0,6\text{ }\mu\text{m}$ soit atteinte.

C) L'agent contrôleur de microstructure ACM a été indiqué, en nature et teneur, sur le tableau des essais. Dans de nombreux cas, on a utilisé des média ou éléments de broyage constitués ou comprenant ledit ACM, de sorte que, par abrasion normale, une faible
10 quantité d'ACM a été déposée à la surface des cristaux de ferrite.

~~D) La calcination : elle a été réalisée sous air dans un four à gaz (teneur en O_2 de 9%) à une température T_C spécifiée dans le tableau des essais, et pendant 1 heure sauf indication contraire.~~

E) La transformation d'un ferrite calciné en poudre fine de ferrite utilisable pour former
15 des aimants : on a broyé le ferrite calciné dans un broyeur de laboratoire de type Attritor (R) fonctionnant en continu pendant le temps nécessaire pour obtenir une surface spécifique BET de $10\text{ m}^2/\text{g}$. Ce temps figure comme une mesure de la friabilité dans le tableau des résultats.

En fait, dans le procédé selon l'état de la technique, cette transformation est un broyage
20 avec réduction de la taille particulaire des particules de ferrite, effectué avec des billes de fer pendant un temps spécifié, alors que selon le procédé de l'invention, cette transformation est d'abord une désagglomération du biscuit friable obtenu, qui conduit donc à une teneur en fines relativement faible.

F) Les mesures effectuées :

- 25 - la densité apparente d_a a été mesurée au porosimètre à billes de silice : les billes de silice ne rentrant pas dans les pores du biscuit, on mesure une densité enveloppe.
- comme indiqué ci-dessus, la friabilité F du biscuit a été évaluée par un test de broyage : on a mesuré le temps (h) nécessaire pour obtenir une granulométrie BET de $10\text{ m}^2/\text{g}$ en broyant le ferrite calciné dans un broyeur de laboratoire de type Attritor (R)
- 30 fonctionnant en continu.

14

3	5,85	-	1	billes Fer / 4mm	1240	-	-
4	6,0	-	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,4
5	5	5,85	-	-	billes Fer /4mm	1250-3min	-

1140-60min

6	5,90	-	1	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,4
7	5,55	-	2	billes Fer /4mm	1230	-	-
10	8	5,85	-	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-
							FeCl ₃ / ZrO ₂ 0,4 / 0,4

9	6,0	-	-	billes Fer /4mm	1250	-	-
15	10	5,85	-	1	billes ZrO ₂ /20mm	1230	-
					broyage à sec		Zr 0,4
11	6,10	-	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Bi ₂ O ₃ /Zr 0,4 / 0,4
12	5,95	-	-	billes Fe /4mm	1290	-	-
20	13	5,85	-	1	billes Fe /20mm	1130	-
					broyage à sec		
14	6,0	La ₂ O ₃ =5,2%	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,2
		Co ₃ O ₄ =2,3%					
25	15	6,0	La ₂ O ₃ =5,2%	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-
			ZnO=2,3%				Zr 0,2

Remarques :

- ACM et ACTP sont exprimés en % pondéral du mélange (non calciné).

- aux essais B et 14, la teneur pondérale en La et Co dans le biscuit calciné sont

30 respectivement de 3,9 % et 1,6%

- aux essais C et 15, la teneur pondérale en La et Zn dans le biscuit calciné sont respectivement de 3,9 % et 1,7%

RESULTATS OBTENUS :

s	N°	d _a	Friabilité Ms		HcJ	Porosité	Fe ²⁺	Propriétés des aimants		
			F (h)	Am ² /kg				Br (mT)	HcJ(kA/m)	IP (mT)
10	A	4,32	20	68,1	272	16	2,7	410	270	545
	B	4,14	22	68,4	375	22	2,6	412	346	585
	C	4,12	21	69,5	252	21	2,3	421	192	517
	1	2,72	14	68,1	332	43	0,3	418	293	564
15	2	2,72	14	68,1	332	44	0,1	420	292	566
	3	2,72	32	68,1	332	44	0,1	401	188	495
	4	2,65	13	68,4	330	48	0,3	420	296	568
	5	2,20	6	59,1	253	55	0,1	382	193	479
20	6	2,80	14	68,3	331	45	0,3	418	293	564
	7	2,30	8	64,1	350	55	0,2	385	210	490
	8	2,68	14	68,4	342	47	0,3	419	290	564
	9	3,48	18	66,9	285	32	1,3	420	210	525
25	10	2,72	15	68,1	332	43	0,3	419	294	566
	11	2,70	13	68,2	325	47	0,3	420	298	569
	12	4,10	21	68,1	265	19	0,3	405	268	539
	13	2,3	6	57,6	355	55	0,1	378	200	478
25	14	2,73	12	68,5	395	48	0,3	421	362	602
	15	2,84	12	69,2	231	46	0,3	432	182	523

Les essais 3, 5, 7, 9, 12 et 13 sont des essais comparatifs réalisés dans le cadre de l'invention, mais ils n'appartiennent pas à l'invention car il leur manque au moins un des moyens essentiels de l'invention.

Conclusions de ces essais :

D'une part, on constate un gain important du temps global de broyage ou désagglomération entre l'invention et l'état de la technique. En effet, dans le cadre des essais réalisés, à un temps moyen de broyage de l'ordre de 22 h selon l'état de la technique correspond un temps moyen de 2 h de broyage plus 14 h de désagglomération
5 du biscuit, soit environ un total de 16 h, ce qui, même en tenant compte des transferts de produit, assure un gain de productivité d'au moins 10%, gain très important pour un processus industriel.

D'autre part, ces essais montrent une amélioration des performances, des propriétés magnétiques des aimants obtenus avec les poudres fines de ferrite selon l'invention.

10

AVANTAGES DE L'INVENTION

Parmi les avantages de l'invention autres que ceux qui correspondent à la résolution du problème posé, il convient de souligner en particulier deux points importants :

- d'une part, le procédé selon l'invention permet d'éliminer la présence de fines dans la
15 poudre de ferrite, les fines étant toutes les particules de taille inférieure à la taille minimum requise de 0,3 μm .

En effet, les fines obtenues dans les poudres de l'état de la technique résultent du broyage postérieur à la calcination, et de la difficulté, sinon l'impossibilité de séparer les fines des particules de ferrite.

20 Au contraire, avec le procédé de l'invention, les fines particules de Fe_2O_3 , qui ont pu se former durant le broyage antérieur à la calcination, ont nécessairement disparu durant la calcination compte tenu de leur plus grande réactivité.

- d'autre part, le procédé selon l'invention permet de limiter la teneur en ion Fe^{2+} à une valeur basse, cet ion ayant une incidence négative sur les propriétés magnétiques finales.

25 Par contre, avec le broyage selon l'état de la technique, typiquement un broyage avec des billes de fer ou d'acier, la teneur en ion Fe^{2+} de la poudre de ferrite est beaucoup plus élevée, et typiquement deux fois plus élevée, ce qui améliore notablement les propriétés magnétiques finales, notamment IP. L'amélioration sur IP est évaluée à + 20 mT sur les ferrites de Sr non substitués, à également + 20 mT sur les ferrites substitués
30 au La et Co, et à + 6 mT sur les ferrites substitués au La et Zn.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication de poudres d'hexaferrites de type M, de formule $A Fe_{12} O_{19}$ où A désigne un métal choisi parmi Ba, Sr, Ca, Pb, ou leur mélange dans lequel :

5 a) on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 et un composé de A, typiquement sous forme de poudres, et on fait un mélange dudit oxyde de fer et dudit composé de A, avec un rapport molaire $n = Fe_2O_3 / AO$,

b) on met en forme ledit mélange sous forme d'agglomérats de forme et de taille adaptées à la phase de calcination, et on les calcine dans un four, typiquement entre
10 1100°C et 1300°C, de manière à former le ferrite de type M,

~~c) on broie lesdits agglomérats calcinés pour obtenir une poudre fine de ferrite,~~
caractérisé en ce que,

- à l'étape a) antérieure à ladite calcination :

1) on forme ledit mélange avec un rapport n compris entre 5,7 et 6,1,

15 2) simultanément à la formation dudit mélange ou postérieurement à celle-ci, on broie ledit mélange, de manière à avoir à la fois un mélange présentant un degré d'homogénéité au moins égal à un seuil prédéterminé, et une taille particulière moyenne de valeur prédéterminée comprise entre 0,25 et 1 μm ,

3) on introduit dans ledit mélange, avant ou pendant ledit broyage un agent contrôleur
20 de la microstructure ou ACM en abrégé,

- à l'étape b), les conditions de calcination ainsi que la nature et la teneur en ACM sont choisies pour obtenir, à l'issue de la phase de calcination, un matériau ferrite sous forme d'un biscuit poreux présentant simultanément les propriétés suivantes :

* un rendement de transformation en ferrite M cristallisé supérieur à 95%,

25 * une densité apparente d_a inférieure à 3,5 , et, de préférence inférieure à 3, ou une porosité supérieure à 30% et de préférence supérieure à 40%,

* une faible énergie de cohésion aux joints de grains entre particules primaires conduisant à une friabilité élevée, de manière à pouvoir remplacer, le broyage de l'étape c) par une simple désagglomération dudit biscuit.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on incorpore comme ACM audit mélange un additif permettant le transport de Fe^{3+} en phase gazeuse, durant la phase de calcination, typiquement FeCl_3 , typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids du mélange.

5

3. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel on incorpore comme ACM audit mélange, typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5% en poids du mélange, un oxyde volatil susceptible de se substituer à Fe_2O_3 ou à A, durant ladite calcination, typiquement Bi_2O_3 ou V_2O_5 , l'incorporation dudit oxyde volatil étant
10 compensée, en cas d'excès de charge, par une autre addition d'un métal bivalent se substituant au Fe^{3+} pour assurer l'équilibre des valences.

4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel on calcine ledit mélange :

- 15 - soit en deux étapes : à une température comprise entre 1225°C et 1275°C pendant moins de 5 min, puis à une température comprise entre 1100 et 1150°C pendant au moins 30 min,
- soit en une étape à une température comprise entre 1200°C et 1300°C, pendant un temps compris entre 30 et 90 min.

20

5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ledit broyage est constitué d'un broyage à sec ou comprend un broyage en phase humide, le broyage à sec ou humide étant réalisé en présence d'éléments de broyage métallique ou céramique, typiquement des barres ou des billes chargées ou constituées de ZrO_2 ou carbure de tungstène WC, les faibles teneurs de Zr ou W, typiquement de 0,05 à 0,5% en poids
25 dudit mélange, transférées par usure et frottement desdites barres ou billes audit mélange, ou ajoutées audit mélange, agissant, sous forme finement dispersée, comme agent de ACM.

30 6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 ayant une taille particulière moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm

et dans lequel on remplace ledit broyage prévu à l'étape a) sous 2), par un mélange à sec ou une dispersion en phase humide.

7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel on incorpore en outre audit mélange un agent de contrôle de la taille particulaire ou ACTP en abrégé, typiquement de la silice, de la chaux, un dérivé de la silice, ou une combinaison de silice et de chaux, typiquement CaSiO_3 , avec une teneur en équivalent silice comprise entre 0,1 et 1% en poids dudit mélange.

8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport n est égal à $6 \pm 0,1$.

9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport n est choisi égal à $5,9 \pm 0,1$.

15

10. Procédé selon une quelconque des revendication 1 à 7 dans lequel le rapport n est choisi égal à $5,85 \pm 0,15$.

11. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel on incorpore audit mélange des produits trivalents B de substitution de A choisis parmi Bi, La et terres rares, typiquement sous forme d'oxydes, et des produits bivalents C de substitution de Fe^{3+} choisis parmi Ni, Co, Mg, Cd, Cu, Zn, de manière à équilibrer les valences, à une teneur choisie pour former des ferrites de formule $\text{A}_{1-x} \text{B}_x \text{C}_x \text{Fe}_{12-x} \text{O}_{19}$, avec x allant de 0,05 à 0,45.

25

12. Biscuit d'hexaferrite ayant une densité apparente inférieure à 3 et une taille particulaire moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm , obtenu par le procédé selon une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel on supprime ladite désagglomération qui remplace ladite étape c) de broyage.

30

13. Poudre fine d'hexaferrite obtenue par désagglomération du biscuit de la revendication 12.

14. Aimants obtenus à partir de poudre selon la revendication 13.

5

~~15. Supports magnétiques d'enregistrement obtenus à partir de poudre selon la revendication 13.~~

- l'aimantation spécifique M_s ($A \cdot m^2/kg$) a été mesurée sous un champ de 2 Tesla, par la méthode d'extraction en champ nul. Elle permet d'évaluer la quantité de phase M, c'est-à-dire le rendement de la transformation des matières premières en M.
- la valeur du champ coercitif H_cJ des ferrites sous forme de biscuits obtenus après calcination a été mesurée au coercimètre ; elle permet de se faire une idée de la finesse des grains dans le biscuit : plus H_cJ est élevé et plus les grains sont fins.
- la teneur en Fe^{2+} , Cl et Zr, W ont été obtenues par les méthodes de mesure de chimie humide, et celle en Bi, La, Co, Zn par fluorescence X.
- les valeurs de la rémanence B_r et du champ coercitif H_cJ d'aimants fabriqués à partir de poudre fine de ferrite ont été mesurées selon la norme IEC 404-5, les aimants ayant la forme d'un cylindre ($\phi = 30$ mm et $e = 8$ mm), obtenu par compression de la pâte à $BET = 10$ m^2/g , sous une pression $P = 30$ MPa (300 kg/cm^2) et sous un champ axial de 1 Tesla, suivi d'un frittage électrique sous air à $1235^\circ C$ pendant un temps de palier de 1 heure à cette température.
- l'indice IP est un indice de performance calculé par la formule " $IP = B_r + 0,5 \cdot H_cJ$ en unités SI", qui permet de comparer les résultats entre eux, indépendamment de la balance entre B_r et H_cJ , qui est gouvernée tant par les additifs que par les conditions de calcination.

TABLEAU DES ESSAIS :

N° essai	n	autres composants % en poids	ACTP (% p.)	Broyage (Inv.) média / taille	T_c °C	Broyage (EdT) média / taille	ACM (%p.)
25	A	5,55	1	-	1290	billes fer / 4 mm	-
	B	6,0 $La_2O_3=5,2\%$ $Co_3O_4=2,3\%$	-	-	1230	billes fer / 4 mm	-
	C	6,0 $La_2O_3=5,2\%$ $ZnO=2,3\%$	-	-	1230	billes fer / 4 mm	-
30	1	5,85	-	1 billes WC/4mm	1230	-	W 0,1
	2	5,85	-	- billes ZrO_2 /4mm	1250-3min 1140-60min	-	Zr 0,4

THIS PAGE BLANK (USPTO)





